

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001040111
PUBLICATION DATE : 13-02-01

APPLICATION DATE : 26-07-99
APPLICATION NUMBER : 11210984

APPLICANT : TORAY IND INC;

INVENTOR : TANAKA SHIGERU;

INT.CL. : C08J 5/18 B29C 55/12 // B29K 23:00 B29L 7:00 C08L 23:12

TITLE : REINFORCED, BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a film that has a high tensile modulus in the longitudinal direction and a low heat shrinkage in the same direction by constituting a main component of the film of homopolypropylene having a meso pentad percentage in a specified range.

SOLUTION: The film is a reinforced, biaxially oriented polypropylene film that comprises as a main component homopolypropylene having a meso pentad of 98-99.5% and that has a refractive index in the longitudinal direction in a range of 1.512-1.530. The film has preferably a tensile modulus in the longitudinal direction of not less than 3 GPa, a heat shrinkage at 120°C in the longitudinal direction of not more than 3% and a plane orientation coefficient of 0.0135-0.0155. A polypropylene resin having a predetermined meso pentad percentage is extruded at a temperature of 230-290°C, cooled and hardened to produce a unstretched film. The unstretched film is heated to a temperature of 115-150°C and stretched at a temperature of 145-163°C simultaneously at a stretch ratio of 7-12 times in the longitudinal direction and at a stretch ratio of 3-6 times in the width direction. The stretched film is further stretched at a stretch ratio of 1.2-2.4 times in the longitudinal direction and then heat treated at a temperature of 150-165°C to produce a reinforced, biaxially oriented polypropylene film.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40111

(P2001-40111A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S 4 F 0 7 1
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 2 1 0
// B 2 9 K 23:00			
B 2 9 L 7:00			
C 0 8 L 23:12			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-210984

(22) 出願日 平成11年7月26日 (1999.7.26)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 永井 逸夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 茂

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74) 代理人 100091384

弁理士 伴 俊光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強力化二軸配向ポリプロピレンフィルム

(57) 【要約】

【課題】 長手方向の引張弾性率が高く、熱収縮率の低い二軸配向ポリプロピレンフィルムで、かつ面配向係数も高いことで従来の二軸配向ポリプロピレンフィルムよりも高い水蒸気バリア性能を有する二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供する。

【解決手段】 メソペンタッド分率が98～99.5%のホモポリプロピレンを主たる成分とし、長手方向の屈折率が1.512～1.530の範囲にある強力化二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メソペンタッド分率が98～99.5%のホモポリプロピレンを主たる成分とし、長手方向の屈折率が1.512～1.530の範囲にあることを特徴とする強化二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項2】 長手方向の引張弾性率が3GPa以上である請求項1の強化二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項3】 長手方向の120℃の熱収縮率が3%以下である請求項1または2に記載の強化二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【請求項4】 面配向係数が0.0135～0.0155の範囲にある請求項1～3のいずれかに記載の強化二軸配向ポリプロピレンフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、包装用途、工業用途など広範な用途に好適な強化二軸配向ポリプロピレンフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】廃棄物や資源の削減という社会的要請に基づき、特に包装用途では材料の薄膜化への期待が大きくなっている。現在例えば包装用で厚さ20 μ m程度の二軸配向ポリプロピレンフィルムが用いられているのに対し、18 μ mで同等の性能や加工適性が得られるのであれば1割のゴミおよび資源の削減に繋がるからである。この要求に対し、まず二軸配向ポリプロピレンフィルムを強化し、加工工程での張力に対する伸びを抑える必要がある。さらに、一般的に強化することで熱収縮率が上昇するが、これを現行の二軸配向ポリプロピレンフィルム並に抑える必要がある。

【0003】二軸配向ポリプロピレンフィルムを長手方向に再延伸して、長手方向に強いフィルムを作る方法は、特公昭41-21790号公報、特公昭45-37879号公報および特公昭49-18628号公報などによって公知である。これら長手方向に強いフィルムの幅方向の弱さを解消する目的で、特開昭56-51329号公報には、特定の溶融結晶化温度を有するポリプロピレンシートを二軸延伸し、幅方向の屈折率と長手方向の屈折率を特定の範囲の値とし、長手方向に再延伸する方法が開示されている。しかしこの方法によっても長手方向の引張弾性率は未だ不十分であり、熱収縮率は従来の二軸延伸ポリプロピレンフィルムに比べ高いものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の課題は、上記した2つ相反する特性、即ち長手方向の引張弾性率が高く、熱収縮率の低い二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供することであり、かつ面配向係数も高いこととで従来の二軸配向ポリプロピレンフィルムよりも高い

水蒸気バリア性能を有する二軸配向ポリプロピレンフィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係る強化二軸配向ポリプロピレンフィルムは、メソペンタッド分率が98～99.5%のホモポリプロピレンを主たる成分とし、長手方向の屈折率が1.512～1.530の範囲にあることを特徴とするものからなる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。本発明でいうホモポリプロピレン（以下、PPと略称する場合がある。）とは、メソペンタッド分率が98～99.5%のものである。メソペンタッド分率は、従来の規則性の指標であるアイソタクチック度（アイソタクチック指数、アイソタクチックインデックスという表現も用いられる。）とは異なり、アイソタクチックの立体構造の割合を直接反映する指標である。メソペンタッド分率が上記範囲未満であると、熱収縮率が大きくなり、上記範囲を超えると製膜性が著しく悪化する。より好ましくは98.3～99.3%の範囲である。

【0007】本発明の強化二軸配向ポリプロピレンフィルムは、上記ポリプロピレンを主たる成分とする。経済性の観点から他のフィルムの回収原料を混入することが多く行われており、上記ポリプロピレン以外にメソペンタッド分率の低いポリプロピレンや共重合ポリプロピレンが添加されることになるが、この場合、上記ポリプロピレンが80wt%以上であることが強化、低熱収縮のために好ましい。

【0008】本発明におけるポリプロピレンのアイソタクチック度は95～99.5%の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは95～99%、最も好ましくは96～98.5%の範囲である。アイソタクチック度が上記範囲未満であるとやはり熱収縮率が大きくなる場合があり、上記範囲を超えると製膜性が悪くなる場合がある。

【0009】また、本発明におけるポリプロピレンのメルトインデックスは1.5～6g/10分、好ましくは2.5～5g/10分の範囲のものである。メルトインデックスが上記範囲より小さいと、熱収縮率が大きくなる場合があり、逆に上記範囲より大きい場合は製膜性が悪化する場合がある。

【0010】本発明の強化二軸配向ポリプロピレンフィルムの長手方向の屈折率は、1.512～1.530の範囲にある必要がある。長手方向の屈折率が上記範囲より小さいと強化化が不十分である。上記範囲を超えると、熱収縮率が増大したりボイドなどの生成により引張弾性率が低下したり、水蒸気バリア性能が悪化したりする場合がある。より好ましくは1.515～1.525

の範囲である。

【0011】次に本発明フィルムの密度は0.905～0.915 g/cm³が好ましく、さらに好ましくは0.907～0.912 g/cm³の範囲である。密度が上記範囲より小さい場合は、強化が困難であり、上記範囲より大きい場合は、フィルム製膜性が悪化する場合がある。

【0012】また、本発明の強化二軸配向ポリプロピレンフィルムの120℃での長手方向の熱収縮率は、3%以下であることが好ましい。熱収縮率が3%を超えると、包装用途などで加工時に熱収縮が発生し、ラミネーションや印刷などの工程で種々のトラブルを誘起する場合がある。より好ましくは2.5%以下である。

【0013】本発明の強化二軸配向ポリプロピレンフィルムの長手方向の引張弾性率は3 GPa以上であることが好ましい。3 GPa未満であると薄膜化を行った際のフィルムの腰が不十分であったり、加工時の張力に対する伸びが大きくなるなどにより好ましくない。より好ましくは3.5 GPa以上である。

【0014】次に本発明の強化二軸配向ポリプロピレンフィルムの面配向係数は、0.0135～0.0155の範囲にあることが好ましい。面配向係数が上記範囲より小さいと、水蒸気バリア性能が悪化する場合があり、上記範囲を超えるとボイドなどの発生により水蒸気バリア性能が悪化したり引張弾性率が低下する場合がある。より好ましくは、0.0138～0.015の範囲である。

【0015】本発明のフィルムの水蒸気透過率は、20 μm厚みに換算して6 g/m² day以下が好ましい。6 g/m² dayを超えた場合、薄膜化を行った際に水蒸気バリア性能が不十分となる場合がある。

【0016】本発明のフィルムは、必要に応じヒートシール性や、滑り性や耐ブロッキング性付与のためのラミネート層を少なくとも一方の表層に設けることができるが、本発明の目的のためにはこれらラミネート層の合計厚みは、全体のフィルム厚みの1/5以下であることが好ましい。

【0017】本発明フィルムの製造方法は特に限定されないが、逐次二軸延伸では通常の逐次二軸延伸を行った後、さらに長手方向に延伸する方式や、長手方向に2段で延伸を行った後、幅方向に延伸する方式が強化のために好ましい。また同時二軸延伸法も強化のために望ましい。さらに同時二軸延伸を行った後、長手方向に再延伸することや、最初長手方向の延伸を行った後、同時二軸延伸を行うことなども強化のために好ましい。ここでは同時二軸延伸による方法の一例を述べる。

【0018】本発明のメソペンタッド分率のポリプロピレン樹脂を準備し、押出機に供給して230～290℃の温度で融解させ、汙過フィルターを経た後、スリット状口金から押し出し、金属ドラムに巻き付けてシート状

に冷却固化せしめ未延伸フィルムとする。この場合、冷却用ドラムの温度は20～60℃とし、フィルムを結晶化させることが好ましいが、キャストドラム温度が高すぎると結晶化が進行しすぎ延伸性が悪くなるため注意が必要である。

【0019】この未延伸フィルムをたとえばバンタグラフ方式の同時二軸延伸機で二軸延伸し、二軸配向せしめる。未延伸フィルムを115～150℃の温度に加熱し、145℃～163℃の温度で長手方向延伸倍率7～12倍、幅方向に3～6倍の延伸倍率で同時に延伸し、必要に応じさらに長手方向に1.2～2.4倍に再延伸した後、150～165℃でそれぞれの方向に5～20%の範囲の弛緩を与えながら熱処理し、その後冷却する。

【0020】本発明の強化二軸配向ポリプロピレンフィルムは、引張弾性率が高く、フィルムを薄膜化しても十分な腰を有することから包装用、工業用等に好ましく用いることができる。また、熱収縮率が低く、水蒸気バリア性能に優れることも特長である。

【0021】〔特性値の測定法〕本発明で用いられている用語および測定法を以下にまとめて説明する。

(1) メソペンタッド分率

PP樹脂をo-ジクロロベンゼン-D6に溶解させ、J EOL製JNM-GX270装置を用い、共鳴周波数67.93 MHzで¹³C-NMRを測定した。得られたスペクトルの帰属、およびメソペンタッド分率の計算については、T. Hayashiらが行った方法(Polymer, 29, 138～143 (1988))に基づき、メチル基由来のスペクトルについて、mmmmmmピークを21.855 ppmとして各ピークの帰属を行い、ピーク面積を求めてメチル基由来全ピーク面積に対する比率を百分率で表示した。詳細な測定条件は以下のとおりである。

測定濃度：15～20 wt%

測定溶媒：o-ジクロロベンゼン(90 wt%)/ベンゼン-D6(10 wt%)

測定温度：120～130℃

共鳴周波数：67.93 MHz

パルス幅：10 μ秒(45°パルス)

パルス繰り返し時間：7.091秒

データ点：32K

積算回数：8168

測定モード：ノイズデカップリング

【0022】(2) アイソタクチック度

樹脂を60℃以下の温度のn-ヘプタンで2時間抽出し、ポリプロピレンへの添加物を除去する。その後130℃で2時間真空乾燥する。これから重量W(mg)の試料を取り、ソックスレー抽出器に入れ沸騰n-ヘプタンで12時間抽出する。次に、この試料を取り出し、アセトンで十分洗浄した後、130℃で6時間真空乾燥

し、その後常温まで冷却し、重量 W' (mg)を測定し、次式で求めた。

アイソタクチック度 $= (W' / W) \times 100 (\%)$ 。

【0023】(3) メルトインデックス

ASTM-D-1238に準じて、230℃、2.16 kgの条件で測定した。

【0024】(4) 密度

ASTM-D1505に規定の方法に従って測定した。

【0025】(5) 面配向係数 f_n

アッペの屈折計を用いて、フィルムの長手方向の屈折率(N_y)、幅方向の屈折率(N_x)、厚み方向の屈折率(N_z)を測定した。下記の式で面配向係数 f_n を求めた。なお、測定時の光源には、ナトリウムD線を用い、マウント液としては、サリチル酸メチルを用いた。

$$f_n = (N_x + N_y) / 2 - N_z$$

【0026】(6) 熱収縮率

フィルムから、長さ200mm、幅10mmの試料を切り取る(熱収縮率を測定する方向を長さ方向とする)。この試料を120℃の熱風循環オープン中に15分間保持した後、室温中に取り出し、その長さを測定する。その長さを L (mm)とすれば、熱収縮率は次式で求められる。

$$\text{熱収縮率} (\%) = 100 \times (200 - L) / 200$$

【0027】(7) 引張弾性率

JIS-Z1702に規定された方法に従って、インストロントタイプの引張試験機を用いて、25℃、65%RHにて測定した。

【0028】(8) 水蒸気バリア性能

Modern Controls社製水蒸気透過率測定装置Permatran W3/31を用い、40℃、100%RHの条件で水蒸気透過率を測定した。なお、水蒸気透過率は、フィルムの厚みに逆比例するため、それぞれのサンプルでフィルム厚み20 μ mでの値に換算した。

【0029】

【実施例】次に実施例に基づいて、本発明を説明する。
実施例1

メソペンタッド分率99.3% (アイソタクチック度: 98.2%、メルトインデックス: 3.5g/10分)のポリプロピレン樹脂を押出機に供給し、250℃で溶融押し出し、汙過フィルターを経た後、スリット状口金から押し出し、30℃の金属ドラムに巻き付けてシート状に成形した。

【0030】このシートを145℃で予熱し、パンタグラフ方式の同時二軸延伸装置で158℃の温度で長手方向に9倍、幅方向に6.5倍に同時に延伸し、165℃の温度で長手方向に5%、幅方向に10%の弛緩を与つつ熱処理して冷却し、15 μ mの二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得た。

【0031】実施例2

ポリプロピレン樹脂をメソペンタッド分率98.2% (アイソタクチック度: 98.5%、メルトインデックス: 4.1g/10分)とした以外は実施例1と同様の条件で作成したフィルムを実施例2とした。

【0032】実施例3

実施例1と同じポリプロピレン樹脂を用い、長手方向延伸倍率を8倍、幅方向延伸倍率を7倍としたものを実施例3とした。

【0033】実施例4

実施例1と同じポリプロピレン樹脂を用い、実施例1と同じ方法で未延伸フィルムを作成した。この未延伸フィルムを逐次二軸延伸に再縦延伸を加え二軸配向ポリプロピレンフィルムを作成した。未延伸フィルムを135℃で予熱し、138℃で長手方向に5倍延伸して冷却し、引き続きテンターに導入して160℃で幅方向に9倍延伸し、さらに163℃で1.4倍に長手方向に延伸し、165℃で幅方向に8%の弛緩を加えながら熱処理を行い、冷却して巻き取ったものを実施例4とした。

【0034】実施例5

実施例3と同様に同時二軸延伸したフィルムを、さらに長手方向に165℃で1.3倍で再縦延伸を行い、実施例1と同じ条件で熱処理したものを実施例5とした。

【0035】比較例1

ポリプロピレン原料をメソペンタッド分率97.8% (アイソタクチック度: 98.3%、メルトインデックス: 2.9g/10分)とした以外は実施例1と同様の条件で作成したフィルムを比較例1とした。

【0036】比較例2

実施例1と同じ方法で未延伸フィルムを作成し、逐次二軸延伸で二軸配向ポリプロピレンフィルムを作成した。未延伸フィルムを135℃で予熱し、138℃で長手方向に5倍延伸して冷却し、引き続きテンターに導入して160℃で幅方向に9倍延伸し、幅方向に10%の弛緩を与えながら163℃で熱処理し巻き取った。

【0037】比較例3

PP原料をメソペンタッド分率99.7% (アイソタクチック度: 99.3%、メルトインデックス: 2.2g/10分)を用いた以外は実施例1と同じ条件で作成したフィルムを比較例3とした。

【0038】比較例4

実施例1で、長手方向延伸倍率を12倍、幅方向延伸倍率を5倍とした以外は同じ条件で作成したフィルムを比較例4とした。

【0039】これらフィルムの特性を表1に示す。本発明の二軸配向ポリプロピレンフィルムは、特定のメソペンタッド分率と長手方向の屈折率を有することから、引張弾性率が高く、熱収縮率も低くすることができる。また面配向係数も高く、水蒸気バリア性能も優れたものとする。一方、比較例1では、メソペンタッド分率が低く、長手方向屈折率も低いことから引張弾性

率が不十分であり、熱収縮率も高いものとなった。比較例2では、長手方向の屈折率が低く、引張弾性率が不十分であった。比較例3では、メソペンタッド分率が高すぎるために安定な製膜が困難であり、長手方向屈折率も高く熱収縮率が大きくなった。比較例4も長手方向屈折

率が高すぎ、熱収縮率が大きく、面配向係数が高い割にはボイドの影響か水蒸気透過率も不十分であった。

【0040】

【表1】

	mmmm (%)	MI(g/10分)	延伸倍率	長手方 向屈折 率	引張弾 性率(G Pa)	熱収縮 率(%)	面配向 係数	水蒸気透過 率(g/m ² day)
実施例1	99.3	3.5	9×6.5同時	1.523	3.8	1.3	0.0153	5.2
実施例2	98.2	4.1	9×6.5同時	1.519	3.6	1.8	0.0142	5.8
実施例3	99.3	3.5	8×7同時	1.514	3.2	2.3	0.0149	5.5
実施例4	99.3	3.5	5×9逐次×1.4	1.521	3.5	2.5	0.015	5.5
実施例5	99.3	3.5	8×7同時×1.3	1.524	4.1	2.8	0.0154	5
比較例1	97.8	2.9	9×6.5同時	1.509	2.7	3.4	0.0131	7.3
比較例2	99.3	3.5	5×9逐次	1.505	2.1	1.5	0.0130	7.2
比較例3	99.7	2.2	9×6.5同時	1.529	2.9	4.8	0.0158	7.6
比較例4	99.3	3.5	12×5同時	1.532	3.2	5.2	0.0149	6.8

mmmm: メソペンタッド分率

MI: メルトインデックス

【0041】

【発明の効果】本発明の強力化二軸配向ポリプロピレンフィルムは、引張弾性率が高く、フィルムを薄膜化しても十分な腰を有することから包装用、工業用等に好まし

く用いることができる。また、熱収縮率が低く、ガスバリア性能（水蒸気バリア性能）に優れることも特長であり、やはり薄膜化を行っても十分なガスバリア性能を発現することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA20 AA89 AF20Y AF31Y
AF43Y AH04 BB08 BC01
BC12
4F210 AA11A AA11C AG01 AH54
QA02 QC05 QG01 QG11 QG18